Ueber die Beziehung zwischen Montansäure und Cerotinsäure

und

über die Einwirkung von Diäthylanilin und Dimethylanilin auf α-Bromfettsäureester.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Melitta Merkel
aus Ulm.

A. Oelschläger'sche Buchdruckerei, Calw.
1916.

Von der Fakultät angenommen
am 27. November 1915.

Meinem lieben Großvater.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. Kliegl,

auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde, danke ich aufs herzlichste für die vielseitige Förderung und die liebenswürdige Unterstützung, die er mir während meiner Studienzeit, vor allem bei der Ausführung vorliegender Arbeit zuteil werden liess.

Gleichzeitig erlaube ich mir

Herrn Prof. Dr. Wislicenus,

dem Vorstand des chemischen Laboratoriums, für das mir entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553613_0073

Inhaltsverzeichnis.

Ueber die Beziehung zwischen Montansäure und Cerotinsäure.

Allgemeiner Teil 1

Experimenteller Teil 12

Abbau der Montansäure nach der Methode von Barbier und Locquin 15

Synthese von Cerylameisensäure und Cerylessigsäure aus Cerylalkohol 17

Ueber die Einwirkung von Diäthyl- und Dimethylanilin auf α-Bromfettsäureester.

Allgemeiner Teil 21

Experimenteller Teil 36

Einwirkung von Diäthylanilin auf Brompalmitinsäureester (36), Bromstearinsäureester (38) und Brommontansäureester (40)

Einwirkung von Diäthyl- und Dimethylanilin auf Bromheptylsäureester 41

Ueber die Beziehung zwischen Montansäure und Cerotinsäure.

Allgemeiner Teil.

Ueber die Zusammensetzung der Montansäure, die den Hauptbestandteil des zuerst im Jahre 1899 von E. v. Boyen[1]) aus Braunkohlenbitumen gewonnenen „Montanwachses" bildet, sind schon eine ganze Reihe[2]) von Arbeiten ausgeführt worden. Trotzdem bestehen immer noch Meinungsverschiedenheiten darüber, ob der Säure die Formel $C_{28}H_{56}O_2$ oder $C_{29}H_{58}O_2$ zuzusprechen ist.

Die vorliegende Untersuchung soll eine Ergänzung zu den Studien von H. Schmid[3]) über diesen Gegenstand darstellen. Ausgehend von der Ueberzeugung, dass die strittige Frage auf analytischem Wege allein mit Sicherheit nicht entschieden werden könne, hat H. Schmid versucht, die Beziehungen der Montansäure zu anderen, bekannteren hochmolekularen Fettsäuren, nämlich zur Melissinsäure und Cerotinsäure festzulegen. Er setzte dabei allerdings willkürlich voraus, dass die drei genannten Säuren ein und derselben Säurereihe angehören.

---

[1]) E. v. Boyen, Centralblatt 1899, D.R.P. 101 373.

[2]) Hell, Z. f. angew. Ch. 1900, 556; Eisenreich, Centralblatt 1909 II, 1088; Ryan, Scientific. Proceeding Royal Dublin Society 12, 202 (1909); Easterfield und Taylor, Journal of the Chemical Society 99, 2302 (1911).

[3]) H. Schmid, Dissertation, Tübingen 1913.

Tatsächlich erwies sich das durch Aufbau aus der Montansäure gewonnene zweithöhere Homologe mit Melissinsäure identisch, während von den beiden durch Abbau erzielten niedrigeren Reihengliedern keines mit Cerotinsäure identifiziert werden konnte. Der Schmelzpunkt der letzteren ist niedriger, die Säurezahl höher, als die betreffenden Konstanten der letzten Abbausäure H. Schmid's. Im Zusammenhalt mit den analytischen Ergebnissen, nach denen die Montansäure entschieden 29 Kohlenstoffatome besitzt, kommt H. Schmid zu dem Resultat, dass die Cerotinsäure ein Kohlenstoffatom weniger enthält, als seine letzte Abbausäure. Wenn also wirklich Cerotinsäure, Montansäure und Melissinsäure Homologe im engsten Sinne des Wortes sind, so konnte man erhoffen, durch Fortsetzung des Abbaus um ein Glied zur Cerotinsäure, oder durch Aufbau dieser zu einer der Abbausäuren Schmids zu gelangen.

Eine Bestätigung der von Schmid erhaltenen Resultate erschien um so wünschenswerter, als unmittelbar nach dem Abschluss seiner Arbeit eine Veröffentlichung von H. Meyer und L. Brod [1]) erschien, in der mit allem Nachdruck, auf Grund rein analytischer Untersuchungen, der Montansäure die Formel $C_{28}H_{56}O_2$ zugesprochen wird. H. Meyer und L. Brod haben sich mit grosser Hingabe der Reinigung der Montansäure gewidmet. Durch immer wiederholtes Verseifen mit Lithiumhydroxyd, Extrahieren der Lithiumseifen und Regenerieren der Säure sind sie schliesslich zu einem bei 86° schmelzenden Produkt gelangt, dem nach dem Ergebnis der Titration das Molekulargewicht 426,2 (entsprechend der Formel $C_{28}H_{56}O_2$) zukommt.

Dass der Schmelzpunkt reiner Montansäure höher liegt als bisher angegeben wurde, hat bereits Schmid gezeigt. Es war ihm durch verhältnismässig einfache Reinigungsverfahren ohne sonderliche Mühe gelungen, ihn bis auf 85° zu steigern, während ich selbst

---

[1]) H. Meyer und L. Brod, Wiener Monatshefte 34, 1143 (1913).

ebenso wie H. Meyer und L. Brod bei der Reinigung der Säure mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen hatte, obwohl ich mein Rohmaterial aus derselben Quelle bezog wie H. Schmid. Die Montanwachsfabrik Hamburg G. m. b. H. hatte auch mir in liebenswürdigster Weise reichliche Mengen ihrer Marke „extra weiss" zur Verfügung gestellt, wofür ich ihr noch einmal an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte. Das Material wies dieselbe Säurezahl auf, wie das von H. Schmid verarbeitete Montanwachs, unterschied sich von ihm aber durch seinen um 2° niedrigeren Schmelzpunkt und vor allem dadurch, dass der daraus gewonnenen Säure hartnäckig Verunreinigungen anhafteten, die den Schmelzpunkt ungünstig beeinflussten und auch durch das von H. Meyer und L. Brod warm empfohlene Oxydationsverfahren nicht entfernt werden konnten. [1]) Durch wiederholtes Verseifen einer Säure, die durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat bereits vorgereinigt war, und durch sorgfältiges Extrahieren der Seifen, gelangte ich schliesslich zu einem Produkt, das dem Präparat H. Schmids in Bezug auf Schmelzpunkt und Säurezahl ziemlich gleichwertig war.

Eine mühelosere und raschere Reinigung der Säure aber erzielt man auf einem andern, recht merkwürdigen Wege. H. Schmid hatte in der Absicht, $\Delta_{\alpha,\beta}$-Montansäure zu gewinnen, α-Brommontansäureester mit Diäthylanilin erhitzt. Dabei ergab sich indes zu seiner Ueberraschung eine bromfreie Säure von vollständig gesättigtem Verhalten. Ich habe die Reaktion zwischen α-Bromfettsäureestern und Diäthylanilin in verschiedenen Fällen untersucht und festgestellt, dass dabei das Brom durch Wasserstoff ersetzt wird.

---

[1]) Dass das technische Montanwachs nicht immer gleichmässig ausfällt, ist vollkommen erklärlich, da ja das Braunkohlenbitumen und die Braunkohlen selbst auch nicht überall dieselbe Zusammensetzung aufweisen.

$$R \cdot CH \cdot Br \cdot COOC_2H_5 \xrightarrow{\text{Diäthylanilin}} R \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

Im zweiten Teil dieser Schrift werde ich darüber eingehender berichten. Das von H. Schmid aus Brommontansäureester durch die Behandlung mit Diäthylanilin erhaltene Produkt, über dessen Natur er keine nähere Untersuchung anstellte, ist also nichts weiter als Montansäureester, der sich von dem unmittelbar aus roher, bezw. nicht völlig gereinigter Montansäure bereiteten Ester nur dadurch vorteilhaft unterscheidet, dass er beim Verseifen ohne weiteres eine Säure von ausgezeichnetem Schmelzpunkt (84,5 ° bis 85 °) liefert.

Immerhin darf nicht unerwähnt bleiben, dass ich die Schmelzpunkte durchgehend etwas niedriger als H. Schmid gefunden habe. Es hat dies aber sicherlich nicht seinen Grund in einer geringeren Reinheit der von mir hergestellten Körper, sondern wohl eher in dem verschiedenen Gang der benützten Thermometer, der Art des Arbeitens und dergleichen. Es standen mir sämtliche Schmid'schen Präparate zur Verfügung; ich war daher in der Lage, festzustellen, dass in Bezug auf Schmelztemperatur, Schärfe des Schmelzpunktes und Klarheit des Schmelzflusses bei endgültig gereinigtem Material keinerlei Differenzen bestanden. Ich bin aber mangels von Vergleichsobjekten nicht im Stande zu beurteilen, ob sich unsere reinsten Montansäurepräparate in Bezug auf den Schmelzpunkt von den Meyer-Brod-schen Produkten wesentlich unterscheiden.

Auch die Ergebnisse meiner Titrationen stimmen, sowohl bei der Montansäure, wie bei deren niederen Homologen, bezw. den von mir durch Aufbau aus der Cerotinsäure erhaltenen Säuren, mit den Resultaten von H. Schmid ziemlich gut überein. Die Bestimmungen wurden unter genauer Beachtung aller nötigen Vorsichtsmassregeln und unter ganz gleichen Bedingungen mit Hilfe einer auf reinste Stearinsäure [1]) eingestellten, alkoholischen Kalilauge aus-

[1]) Kahlbaum'sches Präparat, das über den Bromsäureester auf

geführt. Die von H. Schmid und mir erhaltenen Werte sind in den Tabellen auf Seite 6 zusammengestellt.

Wie daraus zu ersehen ist, liegen bei den von mir erhaltenen Resultaten die Abweichungen von der Theorie sämtlich (auch bei der Cerotinsäure) nach derselben Richtung und zwar sind die Säurezahlen etwas zu niedrig und dadurch die Molekulargewichte etwas zu hoch ausgefallen. Es spricht also auch mein Befund für die Montansäureformel $C_{29}H_{58}O_2$. Indes möchte ich betonen, dass ich, ebensowenig wie H. Schmid, diese analytischen Bestimmungen als allein ausschlaggebend betrachte. Sie sollten vielmehr hauptsächlich als Kontrolle für die vorgenommenen synthetischen Operationen dienen. Die Unsicherheit, mit der die Molekulargewichtsbestimmung bei höheren Fettsäuren behaftet ist, wird übrigens nicht nur von H. Schmid betont, sondern auch von H. Meyer und L. Brod anerkannt, obwohl diese sich bei ihrer Arbeit gerade der Titration als des einzigen Beweismittels bedienen.

Ich kann mich des Eindrucks nicht erwehren, dass bei der Bevorzugung der Formel $C_{28}H_{56}O_2$ durch manche Forscher, ausser dem, wie gesagt, nicht immer ganz unzweideutigen analytischen Befund, auch theoretische Erwägungen eine Rolle gespielt haben. Abgesehen von den allerersten Reihengliedern finden sich in der Natur, namentlich im Tierkörper, von den Fettsäuren vorzugsweise nur diejenigen, die eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten. Es hat sich infolgedessen der namentlich von Vertretern der physiologischen Chemie hartnäckig festgehaltene Lehrsatz herausgebildet, dass Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffzahl in der Natur überhaupt nicht vorkommen. Da die Montansäure zweifelsohne pflanzlichen Ursprungs ist, so müsste eine Berücksichtigung dieses Umstandes zu Gunsten

---

dem im zweiten Teil dieser Abhandlung angegebenen Wege nochmals einer Reinigung unterworfen worden war und sich durch vorzügliche Kristallisationsfähigkeit, wie durch einen sehr guten Schmelzpunkt auszeichnete.

Präparate von H. Schmid.

Name	Formel	Säurezahl nach Schmid			Molekulargew.		Schmelzpunkt		Erst. nach Schmid
		gef.	ber.	Abweichung v. d. Theorie	gef.	ber.	nach Schmid	Ergebnis d. Nachprüfung d. mich	
Montansäure	$C_{29}H_{58}O_2$	127,9	127,9	$\pm$ 0	438,5	438,5	85°	84-85°	83,5°
„Oktokosansäure"	$C_{28}H_{56}O_2$	131,6	132,2	– 0,6	426,4	424,45	82,5-83°	81,8°	81°
„Heptakosansäure"	$C_{27}H_{54}O_2$	136,1	137	– 0,9	412,3	410,4	80-81°	80°	78,5°
Cerotinsäure (nach Lipp u. Kuhn)	$C_{26}H_{52}O_2$	140,6	141,7	– 1,1	399,4	396,4	78°		

Eigene Präparate.

Name	Formel	Säurezahl			Molekulargew.		Schmp.	Erst.
		gef.	ber.	Abweichung v. d. Theorie	gef.	ber.		
Montansäure	$C_{29}H_{58}O_2$	126,1	127,8	– 1,7	445,2	438,5	84,5-85°	83°
Cerylessigsäure	$C_{28}H_{56}O_2$	132,0	132,2	– 0,2	425,2	424,4	81,8°	79,8°
Cerylameisensäure	$C_{27}H_{54}O_2$	135,3	136,8	– 1,5	414,6	410,4	80°	78,2°
Cerotinsäure	$C_{26}H_{52}O_2$	139,2	141,6	– 2,4	403	396,4	78°	

einer Formel mit gerader Kohlenstoffzahl ($C_{28}H_{56}O_2$) den Ausschlag geben. Mir scheint indes dieser Lehrsatz in solch weitgehender Fassung entschieden der Berechtigung zu entbehren. Ich möchte ganz davon absehen, dass Undekansäure [1]) (Umbellulsäure $C_{11}H_{22}O_2$) in den Früchten von Umbellularia california, Pentadekansäure [2]) (Laktarinsäure $C_{15}H_{30}O_2$) in Argaricus- und Laktarius-Arten, Heptadekansäure [3]) (Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$) im Leichenwachs aufgefunden worden sind, weil diese vereinzelten Angaben, um wirklich Beweiskraft zu bekommen, vielleicht noch der Bestätigung bedürfen. Ganz unbestritten und allgemein bekannt ist aber das regelmässige Vorkommen von Isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2$ [4]) im Baldrian und von Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ [5]) im Kraut von Pelargonium roseum. Es ist daher nicht einzusehen, warum das Auftreten von Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffzahl in der Natur bei den höheren Reihengliedern unmöglich sein sollte. Uebrigens ist auch die Frage über das Vorhandensein von Margarinsäure in tierischen Fetten, die bis vor kurzem als erledigt galt, durch Arbeiten von J. Klimont und K. Mayer [6]) von neuem zur Diskussion gestellt worden. Diese Autoren wollen Margarinsäure aus Pferdefett, Gänsefett und Entenfett isoliert und für die von ihnen bearbeiteten Fälle sicher nachgewiesen haben, dass es sich dabei wirklich um eine einheitliche Fettsäure, nicht, wie man bisher annahm, nur ein eutektisches Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure handelt. Gleichviel, ob dieser Befund unbestreitbar ist oder nicht, so steht doch jedenfalls das Auftreten von Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffzahl in der Natur ausser allem Zwei-

---

[1]) Stillmann, O. Nell, Ber. 15, 2919 (1882); Meyer-Jacobsen 2. Auflage, I, 541.

[2]) Thörner, Ber, 12, 1635 (1879); Chuit, Bl. 2, 153 (1889).

[3]) Ber. 8, 775 (1875); Beilstein I, 444.

[4]) Beilstein I, 426; Grote, Jahresber. 11, 225.

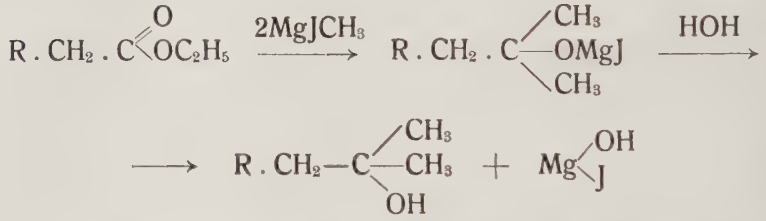
[5]) Piess, Ann. 59, 54 (1846); Beilstein I, 438.

[6]) Klimont und Mayer, Wiener Monatshefte 36, 281 (1915).

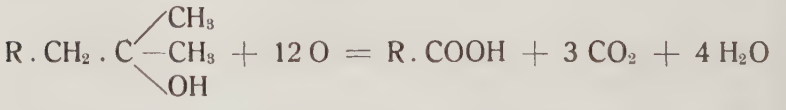
fel; es liegt daher kein Grund vor, eine Montansäureformel mit ungerader Kohlenstoffzahl wegen des pflanzlichen Ursprungs der Säure abzulehnen.

Im übrigen habe ich mich mit der Montansäure selbst nur wenig beschäftigt. Sie wurde lediglich zu einem Abbauversuch benützt, der hauptsächlich den Zweck haben sollte, mich über die Brauchbarkeit eines von Barbier und Locquin [1]) empfohlenen Abbauverfahrens bei hochmolekularen Fettsäuren zu orientieren.

Die Methode besteht darin, dass man aus dem Fettsäureester und Alkylmagnesiumhalegoniden einen tertiären Alkohol herstellt,



der bei der Oxydation mit Chromsäure das nächst niedere Säurehomologe liefern soll:



Diese Reaktionsfolge erwies sich beim Montansäureester wohl ausführbar; indes verläuft der Oxydationsvorgang nicht genügend glatt, um ein einwandfreies Produkt zu liefern. Die Abbausäure wies eine zu hohe Säurezahl auf, was darauf schliessen lässt, dass sie durch niedrigere Fettsäuren verunreinigt war. Auch in Bezug auf den Schmelzpunkt (81 °) stand sie dem von H. Schmid auf anderem Weg gewonnenen Abbauprodukt (Sm. 83 °) entschieden nach. Durch wieder-

[1]) Barbier und Locquin, Comptes rendus 156, 1443 (1913).

holtes Verseifen und Umkristallisieren liess sie sich jedenfalls nicht einheitlich gestalten. Es erscheint mir aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass man mit anderen Reinigungsverfahren doch zum Ziel kommt.

Ausser der Arbeit von H. Meyer und L. Brod erschien kurz nach dem Abschluss von H. Schmid's Untersuchungen noch eine Veröffentlichung von Ryan und Algar[1]) über die Montansäure, die für mich besonderes Interesse hatte, weil hier zum ersten Mal von dem Versuch berichtet wird, die Formel der Montansäure durch synthetische Arbeiten zu stützen. Ryan und Algar gehen auch von der Voraussetzung aus, dass das Molekül der Montansäure 28 Kohlenstoffatome enthalte, und hoffen infolgedessen durch Abbau der Kohlenstoffkette um 2 Glieder zur Cerotinsäure, oder umgekehrt, vom Ceryljodid mit Hilfe einer Malonestersynthese zur Montansäure zu gelangen. Beide Versuche sind indes, wie sie berichten, an experimentellen Schwierigkeiten gescheitert; der Abbau der Montansäure an der schlechten Ausbeute bei der Herstellung von Montylmethylurethan und der Unmöglichkeit, dieses Produkt hinreichend zu reinigen; der Aufbau daran, dass es ihnen nicht gelang, Ceryljodid mit Natriummalonester zur Umsetzung zu bringen.

Nachdem aber sowohl die Arbeiten von H. Schmid, wie die von H. Meyer, L. Brod und Soyka[2]) gezeigt haben, dass auch auf dem Gebiet der hochmolekularen Fettsäuren Auf- und Abbauverfahren durchführbar sind, habe ich mich durch die schlechten Erfahrungen von Ryan und Algar nicht abschrecken lassen. Es hat sich denn auch ergeben, dass Ceryljodid, unter geeigneten Bedingungen, sowohl mit Cyankali, wie mit Natriummalonester in Reaktion gebracht werden kann.

---

[1]) Ryan und Algar, Proceedings of the Royal Irish Acad. 30, 97—105 (1912/13). — Centralblatt 1913 II, 2050.

[2]) Ueber die Lignocerinsäure, Wiener Monatshefte 34, 1113 (1913).

Die Cerylessigsäure (Sm. 82°), die sich durch Kohlensäureabspaltung aus der Cerylmalonsäure ergab, war nun allerdings nicht identisch mit Montansäure, wohl aber mit ihrem nächst niedrigeren Homologen. Ebenso stimmte das Verseifungsprodukt des Cerylcyanids, die Cerylameisensäure, mit dem zweiten von H. Schmid erhaltenen Abbauprodukt überein (s. Tabelle S. 6). Ich halte somit für sichergestellt,

1) dass die Montansäure drei und die Melissinsäure fünf Kohlenstoffatome mehr enthält als die Cerotinsäure,

2) dass die Montansäure als β-Cerylpropionsäure ($C_{26}H_{53}.CH_2.CH_2COOH$), die Melissinsäure als δ-Cerylnormalvaleriansäure ($C_{26}H_{53}CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$) anzusprechen ist. Da nach neueren Untersuchungen [1]) wohl ausser Zweifel steht, dass der Cerotinsäure die Zusammensetzung $C_{26}H_{52}O_2$ zukommt, so ist damit zugleich die Formel der Montansäure auf $C_{29}H_{58}O_2$ und die Formel der Melissinsäure auf $C_{31}H_{62}O_2$ festgelegt.

Es führen also die synthetischen Arbeiten von H. Schmid und mir zu demselben Ergebnis, wie die analytischen Untersuchungen.

Jetzt bliebe noch übrig, zu der Frage nach der Konstitution der Cerotinsäure Stellung zu nehmen.

Meyer und Brod [2]) sind der Meinung, dass die Montansäure keine normale Struktur, sondern eine verzweigte Kette besitze. Dasselbe müsste nun auch für die Cerotinsäure und die Melissinsäure zutreffen. Ich kann mich in diesem Punkt der Ansicht von H. Meyer und L. Brod nur anschliessen und weise zur Begründung in erster Linie auf die in H. Schmid's Dissertation (S. 18) gegebene graphische Darstellung hin,

---

[1]) Henriques, Ber. 30, 1416 (1897).

[2]) Wiener Monatshefte 34, 1143 u. ff. (1913).

die meines Erachtens deutlich ersichtlich macht, dass die Schmelzpunktkurve der Säuren Cerotinsäure, Montansäure, Melissinsäure und ihrer Zwischenglieder nicht mit der Kurve der normalen Fettsäuren in Einklang zu bringen ist. Ich verweise ferner darauf, dass der Schmelzpunkt der inzwischen synthetisch von Meyer, Brod und Soyka [1]) bereiteten normalen Tetrakosansäure bei 85 bis 86 ° liegt, und demnach die Cerotinsäure (78 °), Montansäure (85 °) und Melissinsäure (90 °), wenn sie der normalen Säurereihe angehörten, um ca. 10 ° höher schmelzen müssten, als es tatsächlich der Fall ist. Und schliesslich möchte ich auf die, bis jetzt noch wenig gewürdigte Angabe Marie's[2]) aufmerksam machen, dass bei der Oxydation von Cerotinsäure neben einer Anzahl normaler Fettsäuren auch Isovaleriansäure erhalten wird; ein Resultat, das nur verständlich erscheint, wenn die Kohlenstoffkette der Cerotinsäure eine Verzweigung aufweist.

Mit der Frage, ob die Montansäure mit der vor langer Zeit von Brückner[3]) aus Braunkohlen isolierten „Geocerinsäure" identisch ist, habe ich mich nicht beschäftigt. Ich halte es aber wohl für möglich.

[1]) Wiener Monatshefte, 34, 1113 (1913).
[2]) Marie, A. ch. 7, 181 (1896); Beilstein I, 161.
[3]) J. pr. 57, 12 (1852).

Experimenteller Teil.

Darstellung und Reinigung der Montansäure.

Das verwendete Montanwachs („extra weiss") wies den Schmelzpunkt 81 °, Erst. 79,8 ° auf und besass die Säurezahl 121,2. Seine Verarbeitung erfolgte nach den Angaben von H. Schmid.[1]) Zur Extraktion der zunächst hergestellten Kaliseife habe ich — das sei den diesbezüglichen Ausführungen von H. Meyer und L. Brod [2]) gegenüber besonders hervorgehoben — n i e d r i g s i e d e n d e s Ligroin verwendet. Ebenso habe ich auch in allen ähnlichen Fällen nur mit niedrig siedenden Lösungsmitteln gearbeitet. Beim Zersetzen des extrahierten Kalisalzes ergab sich eine Säure, die aus Benzol umkristallisiert, bei 82,5 ° schmolz. Erst. 80,7 °.

Durch nochmalige Verseifung, Extraktion des Kalisalzes mit Aether, Zersetzen mit Säure und Umkristallisieren aus Eisessig liess sich der Schmelzpunkt auf 83 ° steigern. Erst. 81,5 °.

T i t r a t i o n

1) 1,5888 g Subst. verbr. 31,8 ccm $^1/_{10}$ n alkoh. KOH

Ber. für	Gef.
$C_{29}H_{58}O_2$ Sz. 127,8	Sz. 124,3.

2) 1,7718 g Subst. verbr. 35,3 ccm $^1/_{10}$ n alkohol. KOH

Ber.	Gef.
Sz. 127,8	Sz. 123,8.

Versuch, die Montansäure über den Aethylester zu reinigen.

Es wurde in eine warme Lösung von Montansäure (Sm. 83 °) in dem zweieinhalbfachen Gewicht Aethylalkohol bis zur

[1]) Dissertation, Tübingen, 1913. S. 22.
[2]) Wiener Monatshefte 34, 1152 (1913).

Sättigung Salzsäuregas eingeleitet und hierauf eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten fand sich der Ester als weisse, feste Masse am Boden vor. Im Vakuum destilliert ging er bei etwa 300 ° farblos über und erstarrte paraffinähnlich. Beim Umlösen aus Alkohol ergaben sich schöne, glänzende Blättchen, die bei 67 ° schmolzen (Sm. von H. Schmid 66—67 °).

Nun wurde der Ester mit alkoholischem Kali verseift. Das Kaliumsalz lieferte nach dem Extrahieren mit Benzol beim Zerlegen mit verdünnter Salzsäure eine Montansäure, die umkristallisiert den Sm. 83,5 °, Erst. 81,5 ° aufwies. Der Schmelzpunkt hatte sich also nur unbedeutend geändert.

Mit der von H. Meyer und L. Brod empfohlenen Verseifung mit konzentrierter Salzsäure in essigsaurer Lösung erzielte ich auch keine besseren Erfolge, sondern musste im Gegenteil die Erfahrung machen, dass die Spaltung des Esters nach dieser Methode nur langsam und unvollständig vor sich geht.

Fraktionierte Fällung der Montansäure mit Magnesiumacetat.

Eine heisse Lösung von 50 g Montansäure (Sm. 82 °) in 300 ccm Alkohol wurde fünfmal hintereinander mit je 2 g Magnesiumacetat gefällt. Das Filtrieren der einzelnen Fällungen erfolgte im Heisswassertrichter, das Nachwaschen mit heissem Alkohol.

Aus der ersten Fraktion wurde durch Zersetzen mit verdünnter Salzsäure, erneutes Verseifen der erhaltenen Säure mit Kalilauge, Extraktion des Kalisalzes und abermaliges Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure ein Montansäurepräparat gewonnen, das bei 83,5 ° schmolz. Erst. 81,8 °. Um den Schmelzpunkt zu erhöhen, habe ich die Säure nochmals in das Kalisalz übergeführt, das dann nach der Extraktion mit Benzol eine halbe Stunde mit einer Lösung von Kaliumpergament gekocht wurde. Das Produkt ergab beim Zerlegen eine Säure, die nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren bei 84 ° schmolz. Erst. 82 °.

Die zweite Fällung wurde mit Benzol extrahiert, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, über Wasser umgeschmolzen und hierauf zweimal aus Eisessig und einmal aus einem Benzol-Eisessiggemisch umkristallisiert. Die Säure dieser Fraktion zeigte ohne weiteres den Schmelzpunkt 84°. Erst. 83°.

Titration:

0,6618 g Subst. verbr. 14,79 ccm $^1/_{10}$ n alkohol. KOH

Ber. für $C_{29}H_{58}O_2$	Gef.
Sz. 127,8	Sz. 125,4
M = 438,5	M = 447,5

Durch die eben erwähnte, von H. Meyer und L. Brod empfohlene Behandlung mit Kaliumpermanganat liess sich der Schmelzpunkt nicht weiter erhöhen.

Das Magnesiumsalz der dritten und vierten Fällung lieferte nach dem Extrahieren mit Benzol beim Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure Präparate, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 82,5° schmolzen. Erst. 81°.

Die Säure der ersten beiden Fraktionen wies also entschieden eine bessere Beschaffenheit auf als das Ausgangsmaterial.

Montansäure aus Brommontansäureester durch Einwirkung von Diäthylanilin.

Das angewandte Verfahren wird im zweiten Teil dieser Arbeit (S. 40) beschrieben. Der dabei erhaltene Montansäureäthylester schmolz, wie die direkt aus Montansäure gewonnene Verbindung, bei 67°; unterschied sich also durch den Schmelzpunkt nicht von ihr [1]), lieferte aber, im Gegensatz

[1]) Die Angabe von H. Schmid (Dissertation S. 48), die von ihm aus α-Brommontansäureester durch Erhitzen mit Diäthylanilin erhaltene Verbindung habe den Schmelzpunkt 71—72° und den Erst. 69° aufgewiesen, beruht offenbar auf einem Versehen. Denn bei der Nachprüfung ergab sich, dass das betreffende Präparat auch bei 67° schmilzt.

dazu, bei der Verseifung eine Säure, die den Schmlzpunkt 84,5—85 ° aufwies. Erst. 83,5 °.

Bei der Titration wurde folgendes Resultat erzielt:

Titration:

0,6396 g Subst. verbr. 14,37 ccm $^1/_{10}$ n. alkohol. KOH

Ber. für $C_{29}H_{58}O_2$	Gef.
Sz. 127,8	Sz. 126,1
M = 438,5	M = 445,2

Versuch, die Montansäure über das Dimethyloktokosylcarbinol nach der Methode von Barbier und Locquin [1]) zur Cerylessigsäure abzubauen.

Das Dimethyloktokosylcarbinol ist schon von Ryan und Algar [2]) dargestellt worden. Ich habe es auf folgende Weise bereitet. In der üblichen Art wurde zunächst aus 4,7 g Magnesiumspähnen, 140 ccm absolutem Aether, 32 g Jodmethyl und einem Körnchen Jod eine Methylmagnesiumjodidlösung bereitet und dann mit einer ätherischen Lösung von 45 g Montansäureäthylester vereinigt. Es geschieht dies am besten, indem man den Kolben, in welchem sich die Organomagnesiumlösung befindet, mit einem Extraktionsapparat verbindet, in diesen den Montansäureäthylester einfüllt und dann unter Zusatz der nötigen Menge frischen Aethers allmählich extrahiert. Nach längerem Erwärmen des Reaktionsgemisches wurde erkalten gelassen, Eiswasser und verdünnte Salzsäure zugesetzt und zur Entfernung des Aethers Wasserdampf eingeleitet. Der Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten zu einer harten, gelben, wachsartigen Masse. Diese wurde durch Aether in Lösung gebracht und unter Zusatz von Tierkohle solange am Rückflusskühler gekocht, bis die Lösung farblos geworden war. Der Rück-

[1]) Barbier und Locquin, Comptes rendus 156, 1443—46 (1913).

[2]) Ryan und Algar, Proceedings of the Royal Irish Acad. 30, 97—105 (1912/13).

stand der ätherischen Lösung wies den Schmelzpunkt 65 ° auf, während Ryan und Algar für ihr „Dimethylheptakosylcarbinol“ den Schmelzpunkt 63—64 ° angeben.

40 g des tertiären Alkohols wurden nun, ohne weitere Reinigung, in Eisessiglösung mit 70 g Chromsäure 7 Stunden lang am Rückflusskühler lebhaft gekocht. Dann goss ich das Reaktionsgemisch, nachdem ein guter Teil des Eisessigs vorher abdestilliert war, in kaltes Wasser, behandelte hierauf das abgeschiedene Oxydationsprodukt mit alkoholischem Kali und extrahierte die entstandene Kaliseife mit Aether. Sie lieferte beim Zersetzen eine Säure vom Schmelzpunkt 80 °. Erst. 76 °. Durch abermalige Ueberführung ins Kalisalz und dessen Extraktion, sowie darauffolgendes Umkristallisieren der Säure aus Eisessig, stieg der Schmelzpunkt auf 81 °. Erst. 78,5 °. Es ist offenkundig, dass auch dieses Produkt noch nicht einheitlich war; denn H. Schmid hat die Montansäure nach zwei anderen Methoden um ein Kohlenstoffatom abgebaut und dabei übereinstimmend eine Säure vom Schmelzpunkt 83 °, Erst 81 ° erhalten. Dass das von mir gewonnene Präparat nicht einwandfrei ist, geht auch aus dem Ergebnis der Titration hervor.

Titrationen:

1) 0,6974 g Subst. verbr. 17,58 ccm $^1/_{10}$ n-alkoh. KOH

Ber. für $C_{28}H_{56}O_2$	Gef.
Sz. 132,2	Sz. 141,5
M = 424,4	M = 396,5

2) 1,0634 g Subst. verbr. 26,22 ccm $^1/_{10}$ n-alkoh. KOH

Ber.	Gef.
Sz. 132,2	Sz. 138,4
M = 424,4	M = 405,5

Gef. im Mittel
Sz. 139,95
M = 401

Ber. für	
$C_{28}H_{56}O_2$	Sz. 132,2
	M = 424,4
$C_{26}H_{52}O_2$	Sz. 139,2
	M = 403

Der Verbrauch von alkoholischem Kali entspricht im Mittel also nicht der Formel $C_{28}H_{56}O_2$, sondern am besten der Formel $C_{26}H_{52}O_2$. Die einheitliche Entstehung dieser Verbindung ist natürlich ganz ausgeschlossen. Das erhaltene Produkt wird der Hauptsache nach Cerylessigsäure gewesen sein, der aber niedrigere, durch weitergehende Oxydation gebildete Homologe beigemengt waren.

Synthese von Cerylameisensäure und Cerylessigsäure aus Cerylalkohol.

Der für die folgenden Synthesen nötige Cerylalkohol wurde aus Gheddawachs bereitet. Ich habe mich dabei genau an die kürzlich von Lipp und Kuhn gegebene Vorschrift gehalten und damit gute Resultate erzielt. Eine nähere Beschreibung des Verfahrens, über das von den genannten Autoren im Journal für praktische Chemie B. 86, S. 186 (1912) ausführlich berichtet worden ist, erscheint mir daher überflüssig.

Darstellung von Cerotinsäure aus Cerylalkohol.

Ein kleiner Teil des aus Gheddawachs hergestellten Cerylalkohols (Sm. 74 °) wurde nach der von Brodie [1]) angegebenen und namentlich von Hell [2]) öfters benützten Methode zur Ueberführung hochmolekularer aliphatischer Alkohole in die entsprechenden Fettsäuren, durch Erhitzen mit Natronkalk in Cerotinsäure verwandelt, die ich zum Vergleich mit den synthetisch aus Cerylalkohol erhaltenen Säuren benötigte. Nach vollendeter Reaktion wurde das Rohprodukt wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wobei die rohe Cerotinsäure unlöslich zurückbleibt. Ihre Reinigung erfolgte durch Verseifen mit alkoholischem Kali, Extraktion des Kalisalzes mit Benzol, Umkristallisieren der aus dem Salz freigemachten Säure aus Eisessig und aus Benzol. Die gereinigte Verbindung wies den Schmelzpunkt 78 ° auf.

---

[1]) Brodie, Ann. 67, 202 (1848), 71, 149 (1849).

[2]) Hell, Ann. 223, 269 (1884).

Titration:

0,5453 g Subst. verbr. 13,49 ccm $^1/_{10}$ n-alkoh. KOH

Ber. für	Gef.
$C_{26} H_{52} O_2$	
Sz. 141,6	Sz. 139,2
M = 396,4	M = 403.

Lipp und Kuhn finden bei ihrer so bereiteten Cerotinsäure im Mittel die Werte: Sz. 140,8, M = 396.

Ceryljodid.

Da die von Ryan und Algar [1]) für die Bereitung von Cerylalkohol gemachten Angaben nicht leicht zugänglich sind, will ich hier die Darstellung dieses Stoffes kurz beschreiben. 37 g Cerylalkohol wurden mit 10,4 g rotem Phosphor in einem vor Feuchtigkeitszutritt geschützen Rundkolben im Oelbad auf 100 ° erhitzt und nach und nach mit insgesamt 12,8 g Jod vermischt. Nach zwölfstündiger Erhitzungsdauer brachte ich dann den Kolbeninhalt, soweit möglich, mit Chloroform in Lösung, wusch nach dem Filtrieren mit Soda und Wasser, trocknete mit Calciumchlorid und destillierte schliesslich das Lösungsmittel ab. Der Rückstand bildete, aus Alkohol umkristallisiert, eine weisse Masse vom Schmelzpunkt 54—55 ° (Ryan und Algar Sm. 55—56 °).

Cerylcyanid.

Es wurden 60 g Ceryljodid in sehr viel absolutem Alkohol gelöst und mit 8 g Cyankali, das ich in konzentriert wässeriger Lösung hinzufügte, 3 Tage am Rückflusskühler gekocht. Aus der konzentrierten Lösung fällte ich dann mit Wasser das Cyanid aus, das aus Alkohol umkristallisiert bei 61—62 ° schmolz. (Destilliert und aus Aether-Alkohol umkristallisiert hat nach H. Schmid das „Heptakosylcyanid" den Sm. 63—64 °).

[1]) Ryan und Algar, Proceedings of the Royal Irish Academy 30, 97—105 (1912/13).

Cerylameisensäure.

Zur Ueberführung in Cerylameisensäure wurde das Cerylcyanid solange mit alkoholischem Kali gekocht, bis keine Ammoniakdämpfe mehr aus dem Reaktionsgemisch entwichen. Es war dazu mehrtägiges Erhitzen notwendig. Dann wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und das entstandene Kalisalz nach dem Trocknen mit Benzol extrahiert. Die daraus mit verdünnter Mineralsäure freigemachte Fettsäure ward unter Zusatz von Tierkohle aus Eisessig umkristallisiert, über Wasser umgeschmolzen und abermals aus Eisessig umgelöst. Sie stellte schöne, silberglänzende Blättchen dar, die bei 80 ° schmolzen und den Erst. 78,2 ° aufwiesen. (H. Schmid, Sm. 80—81 °, Erst. 78,5 °).

Titration:

0,6165 g Subst. verbr. 14,87 ccm $^1/_{10}$ n-alkoh. KOH

Ber. für $C_{27}H_{54}O_2$	Gef.
Sz. 136,8	Sz. 135,3
M = 410,4	M = 414,6

Cerylmalonsäure.

Aus den Mitteilungen von Ryan und Algar ist nicht zu entnehmen, woran der Versuch, Ceryljodid mit Natriummalonsäureester zur Umsetzung zu bringen, scheiterte. Ich selbst kann über Schwierigkeiten dabei nicht klagen. Ich habe mich allerdings des auch von H. Schmid benützten Kunstgriffs bedient, die Umsetzung in Gegenwart eines hochsiedenden Lösungsmittels (Xylol) vorzunehmen. Es wurden zunächst 0,47 g Natrium in 5,1 g Alkohol gelöst, dann 3,52 g Malonsäureester und schliesslich eine Lösung von 10 g Ceryljodid in 100 g Xylol hinzugefügt. Nach mehrstündigem Erhitzen am Rückflusskühler, während dessen sich allmählich Jodnatrium abschied, blies ich das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab. Der zurückbleibende Cerylmalonsäureester, eine feste weisse Masse, wurde durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad mit 50 %iger, wässeriger Kalilauge ver-

seift. Das extrahierte Kalisalz lieferte beim Zerlegen mit verdünnter Mineralsäure ein Produkt, das in kochendem Wasser nicht schmilzt, indes auch keine ganz einheitliche Cerylmalonsäure darstellt. Meine Versuche, die Verbindung auf dem Wege über das Bariumsalz zu reinigen, haben kein befriedigendes Resultat ergeben. Schon der unscharfe, über 6 Grade sich hinziehende Schmelzpunkt (106—112 °) lässt erkennen, dass meine Reinigungsbemühungen keinen Erfolg gehabt haben. Wahrscheinlich neigt die Cerylmalonsäure sehr zur Kohlensäureabspaltung, so dass das vorliegende Produkt durch etwas Cerylessigsäure verunreinigt sein dürfte. Wenigstens lassen die Ergebnisse der Titration auf etwas derartiges schliessen. Ganz ähnliche Erfahrungen haben übrigens auch Meyer, Brod und Soyka bei der Bereitung von Dokosylmalonsäure [1]) aus Behensäure, bezw. Dokosylalkohol gemacht. Jedenfalls stört aber der uneinheitliche Zustand der Substanz bei der weiteren Verarbeitung nicht.

Cerylessigsäure.

Durch Erhitzen im Oelbad auf 180 ° bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung wird aus der Cerylmalonsäure ein schon roh bei 80 ° schmelzender, bei 77,8 ° wieder erstarrender Rückstand erhalten, der nach der üblichen Reinigung über das Kalisalz aus Eisessig in Blättchen kristallisiert. Schmelzpunkt 81,8 °, Erst. 79,8 °. [2])

Titration:

0,5989 g Subst. verbr. 14,07 ccm $^1/_{10}$ n-alkohol. KOH

Ber. für $C_{28}H_{56}O_2$	Gef.
Sz. 132,2	Sz. 132,0
M = 424,4	M = 425,2

[1]) Wiener Monatshefte, 34, 1133 (1913).

[2]) H. Schmid gibt für seine „Oktokosansäure" den Schmelzpunkt 83 °, Erstp. 81 ° an. Das noch vorhandene Präparat schmilzt aber wie die synthetisch vor mir erhaltene Säure bei 81,8 °.

Ueber die Einwirkung von Diäthyl- und Dimethylanilin auf α-Bromfettsäureester.

Allgemeiner Teil.

Um aus α-bromierten Fettsäuren ungesättigte Säuren herzustellen, wird in der Literatur und in Lehr- und Handbüchern [1]) zum Zweck der Bromwasserstoffabspaltung die Anwendung von Diäthylanilin und Chinolin empfohlen. „Dass Bromwasserstoffabsplatung sich durch Erhitzen mit Anilin und ähnlichen Basen bewirken lässt, ist längst bekannt".[2]) Der erste, der davon zur Bromwasserstoffabspaltung aus Estern organischer Säuren (Dibromhydrochelidonsäureester) Gebrauch machte, war Volhard. Er fand, dass dazu namentlich solche tertiäre Basen geeignet sind, die mit Bromwasserstoff kristallisierbare Salze liefern. Von diesen hat er als ganz besonders brauchbar das Diäthylanilin befunden. Seine Untersuchung hierüber scheint nicht veröffentlicht zu sein. Wir erhalten indes einige Kenntnis davon durch Mitteilungen, die Weinig [3]) in seiner Veröffentlichung über Dimethylakrylsäure macht. Dabei bemerkt Weinig, dass im Gegensatz zum Diäthylanilin Dimethylanilin zur Bromwasserstoffabspaltung

---

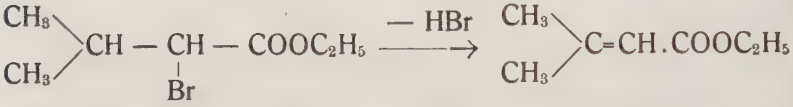
[1]) Meyer-Jacobsen, Lehrbuch der organischen Chemie 2. Auflage. I, 933; Weyl, Die Methoden der org. Chemie II, 622.

[2]) Weinig, Annalen 280, 253 (1894).

[3]) Weinig, Annalen 280, 253 (1894).

nicht geeignet sei, wie sich gelegentlich einer Verwechslung ergeben habe.

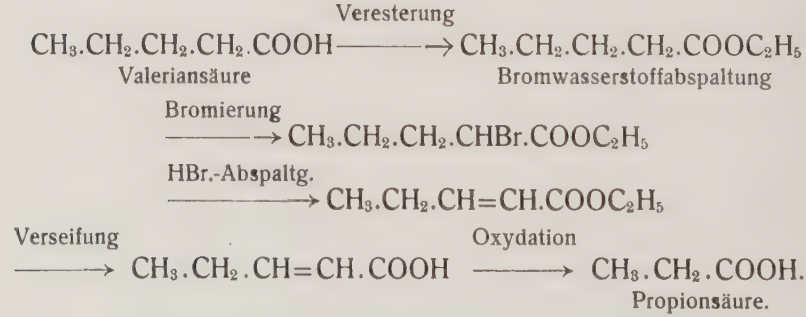
Eine Fortsetzung dieser Versuche von Volhard bildet die erwähnte Arbeit von Weinig, der durch Entbromung von α-Bromisovaleriansäureester mittels Diäthylanilin Dimethylakrylsäureester in einer Ausbeute von 90 % erhält.



α-Bromisovaleriansäureester Dimethylakrylsäureester.

Die Darstellung der Dimethylakrylsäure aus α-Bromisovaleriansäure wird später von Perkin[1]) wiederholt. Perkin erwähnt die Anwendung von Diäthylanilin zur Bromwasserstoffabspaltung durch Weinig, verwendet aber selbst Chinolin, da dieses heftiger und rascher einwirke.

Einige Jahre darauf kommen Crossley und Le Sueur[2]) in die Lage, von dieser Methode Gebrauch zu machen. Sie sind mit der Konstitutionsbestimmung von Fettsäuren beschäftigt und schlagen dabei folgenden von Perkin empfohlenen Weg ein: Ueberführung der α-Brom-Säure in eine α, β-ungesättigte Säure und Abbau dieser zu einer um zwei Kohlenstoffatome ärmeren Fettsäure durch Oxydation:



---

[1]) Perkin jun. Soc. 69, 1470 (1896).

[2]) Crossley, Le Sueur, Soc. 75, 162 (1899).

Zur Abspaltung von Bromwasserstoff, die uns hierbei die Hauptsache ist, verwenden auch sie Diäthylanilin oder Chinolin.

Bei dieser Gelegenheit stellen sie aus Valeriansäure Aethylakrylsäure,

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH \longrightarrow CH_3 . CH_2 . CH = CH . COOH$$

aus Isobutylessigsäure Isopropylakrylsäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH . CH_3 . CH_2 . COOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH . CH = CH . COOH$$

und endlich wiederum aus Isovaleriansäure Dimethylakrylsäure

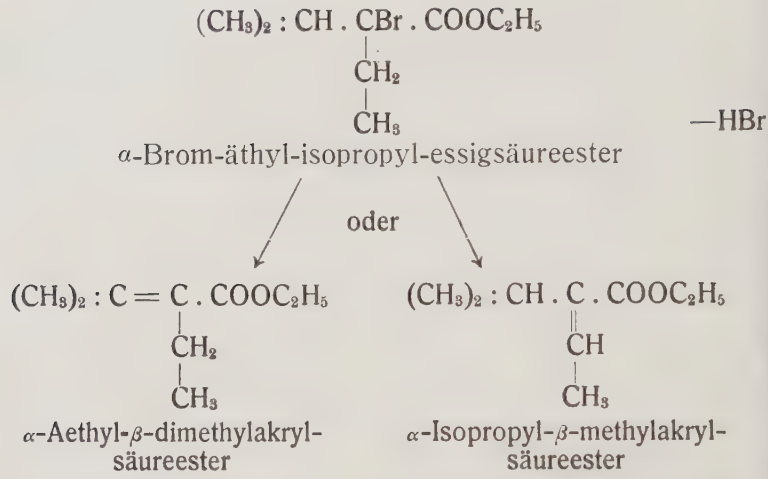
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH . CH_2 . COOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH . COOH$$

dar. Sie finden dabei, dass bei Fettsäuren mit niedriger Kohlenstoffzahl Diäthylanilin und Chinolin dieselben Vorteile bieten, während zur Entbromung höherer Bromfettsäuren Diäthylanilin besser geeignet sei. Mit Diäthylanilin brauche die Reaktion zwar längere Zeit wie mit Chinolin, es steigere sich dafür aber auch die Ausbeute, beispielsweise bei der Isopropylakrylsäure von 42 % auf 70 %. Ausserdem ergebe die Anwendung von Chinolin zähe Nebenprodukte, welche die Aufarbeitung erschwerten.

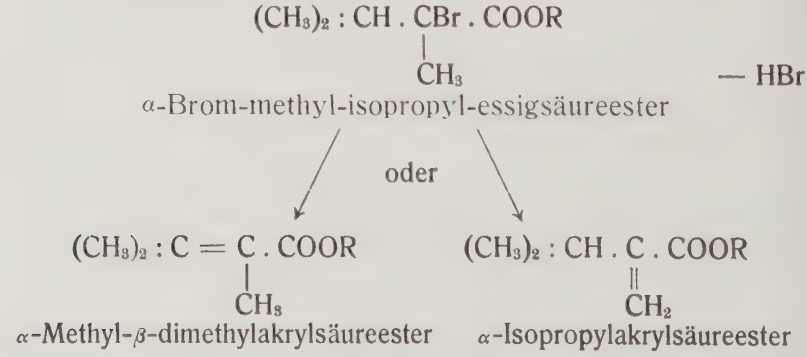
Weiterhin erhielten Crossley und Le Sueur [1]) durch Behandlung gebromten Aethyl-isopropyl-essigsäureester mit Diäthylanilin ein Gemisch von α-Aethyl-β-dimethylakrylsäureester und α-Isopropyl-β-methylakrylsäureester.

---

[1]) Centralblatt 1899 I, 778, 278; Soc. 77, 83 (1900); Centralblatt 1900 I, 167.



Dass hier die Bromwasserstoffabspaltung in zweierlei Richtung verläuft, konnte nicht überraschen; es war vielmehr vorauszusehen, dass dies bei allen Säuren der Fall sein würde, deren Kohlenstoffkette sich am α-Kohlenstoffatom verzweigt. Crossley und Le Sueur's Befund stimmt übrigens auch mit der schon früher von Perkin [1]) gemachten Erfahrung überein, dass α-Brom-methyl-isopropyl-essigsäureester bei der Behandlung mit Chinolin oder alkoholischem Kali neben α-Methyl-β-dimethyl-akrylsäureester auch α-Isopropyl-akrylsäureester ergibt:



[1]) Soc. 69, 1466, 1490 (1896).

Anschliessend an die Versuche von Crossley und Le Sueur haben sich dann noch einmal Rupe, Ronus und Lotz[1]) mit der Einwirkung von Chinolin auf α-Bromfettsäureester (α-Bromvalerian- und α-Bromheptylsäureester) beschäftigt. Sie müssen dabei wahrnehmen, „dass die Sache nicht so einfach liegt, wie Crossley und Le Sueur annehmen; wenigstens soweit es sich um Säuren mit gerader unverzweigter Kette handelt"; denn sie finden, dass bei der Einwirkung von Chinolin auf die genannten α-Bromsäureester nicht nur α, β-ungesättigte Säureester entstehen, sondern daneben auch solche, bei denen sich die Doppelbindung zwischen dem β- u. γ-Kohlenstoffatom befindet.

Zu demselben Ergebnis kommen später Fichter und Pfister[2]) bei der Bromwasserstoffentziehung aus α-Bromcapronsäureester mittels Chinolin.

Ausser bei α-Bromfettsäuren ist Chinolin auch noch bei andern Halogenverbindungen zwecks Abspaltung von Bromwasserstoff angewendet worden. So z. B. von Baeyer[3]) beim 1,4-Dibromcyclohexan.

Dagegen scheint der Gebrauch von Diäthylanilin ausschliesslich auf die im vorhergehenden angeführten Fälle der Entbromung von Bromfettsäureestern beschränkt geblieben zu sein.

Was die Ausführung des Verfahrens anlangt, so wurde meistens[4]) 1 Mol des Bromsäureesters mit 2 Mol Diäthylanilin oder Chinolin mehrere (7—10) Stunden auf 190—200° erhitzt. Fast alle Autoren bemerken, dass dabei keine völlig bromfreien Substanzen erhalten werden. Sie erhitzen deshalb vielfach noch ein zweites Mal längere Zeit mit 1 Mol der tertiären Base, ohne indes in der Regel die letzten Spuren Brom dadurch entfernen zu können.

---

[1]) Ber. 35, 4265 (1902); Centralblatt 1903 I, 280.
[2]) Ber. 37, 1998 (1904).
[3]) Annalen 278, 94 (1894).
[4]) Crossley und Le Sueur, Soc. 75, 162 (1899); Soc. 77, 83 (1900).

Ueber ein abnormes Ergebnis der Diäthylanilinmethode liegt bis zum Beginn der im ersten Teil dieser Arbeit zur Genüge angeführten Studien H. Schmid's über die Montansäure nur eine flüchtige Notiz vor. Le Sueur[1]) berichtet, dass er beim Erhitzen von Monobromstearinsäureester mit Diäthylanilin zwar einen bromfreien Körper erhalten habe, der aber nicht im Stande gewesen sei, Brom zu addieren, oder sonstige Reaktionen auf Doppelbindung zu geben, folglich auch nicht die gewünschte $\Delta_{\alpha,\beta}$- Oelsäure gewesen sein könne. Er ersetzt deshalb in diesem Falle das Diäthylanilin durch alkoholisches Kali und geht im übrigen seiner auffallenden Beobachtung nicht weiter nach.

Als nun H. Schmid[2]) die Perkin'sche Abbaumethode und das Verfahren von Crossley und Le Sueur beim α-Brommontansäureester zur Anwendung bringen wollte, musste er die gleiche Erfahrung machen. Es trat zwar beim Erhitzen des Säureesters mit Diäthylanilin Entbromung ein, aber der bromfreie Ester zeigte, ebensowenig wie die durch Verseifung daraus gewonnene Säure, Reaktionen auf Doppelbindung.

Hauptsächlich diese Beobachtung hat den Anstoss zu der vorliegenden Untersuchung über die Einwirkung von Diäthylanilin und Dimethylanilin auf die α-Bromester höherer Fettsäuren gegeben. Als Untersuchungsobjekte dienten ausser der Brommontansäure, die Brompalmitinsäure, die Bromstearinsäure und Bromheptylsäure. Die erhaltenen Resultate, die im entschiedenen Gegensatz zu dem stehen, was über die Wirkung von Diäthylanilin auf Bromfettsäureester bisher bekannt war, stimmen in allen bearbeiteten Fällen überein.

Ehe ich nun meine eigenen Versuche bespreche, muss ich noch auf eine von Bischoff[3]) im Jahre 1898 veröffent-

---

[1]) Soc. 85, 1708 (1904).

[2]) H. Schmid, Dissertation 1913 Tübingen.

[3]) Bischoff, Ber. 31, 3015 (1898).

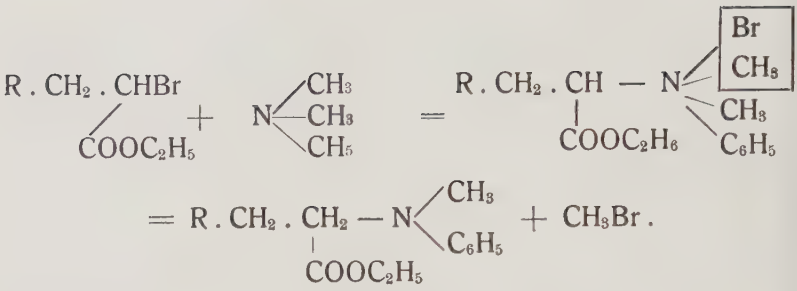
lichte Untersuchung hinweisen, die offenbar nicht die verdiente Beachtung gefunden hat; denn sonst würde nicht heute noch in den Lehrbüchern das Diäthylanilin ohne Einschränkung als Bromwasserstoff abspaltendes Mittel empfohlen werden. Bischoff zeigt zunächst, dass die Angabe Weinig's [1]), Dimethylanilin sei merkwürdigerweise zur Bromwasserstoffabspaltung aus α-Bromfettsäuren nicht zu gebrauchen, auf einem Irrtum beruht. Wenn auch der quantitative Verlauf bei Anwendung der Dimethylverbindung ein etwas anderer sei, so bestehe doch ein prinzipieller Unterschied zwischen ihm und dem Diäthylanilin nicht. Ferner zeigte Bischoff, dass Dimethylanilin — das gleiche muss wohl auch für Diäthylanilin als gültig erachtet werden — auf α-Bromfettsäureester je nach deren Konstitution in zweierlei Weise einwirken kann. Aus seinen systematischen Versuchen mit α-Brompropionsäureester, α-Bromibuttersäureester, α-Bromisobuttersäureester und α-Bromisovaleriansäureester geht hervor, dass Bromwasserstoffabspaltung nur dann eintritt, wenn die Kette des α-Bromfettsäureesters sich am α- oder β-Kohlenstoffatom verzweigt.[2])

In allen andern Fällen aber findet eine Anlagerung der tertiären Base an den Bromfettsäureester unter Bildung einer quartären Ammoniumverbindung statt, die bei höherer Temperatur sich in Bromalkyl und einen tertiären α-Amidosäureester spaltet:

---

[1]) Weinig, Ann, 280, 253 (1894).

[2]) Damit steht allerdings die Angabe von Le Sueur [Soc. 75, 161 u. f. (1899)], dass sich α-Bromnormalvaleriansäureester durch Diäthylanilin in Aethylakrylsäureester überführen lässt, im Widerspruch.



Die Beachtung dieser Arbeit hätten Crossley-Le Sueur und H. Schmid von vornherein von der Aussichtslosigkeit ihres Unternehmens, durch Behandlung von α-Bromstearinsäure- bezw. α-Brommontansäureester mit Diäthylanilin zu ungesättigten Säureestern zu gelangen, überzeugen müssen. Leider bin auch ich erst im Laufe meiner Arbeit auf diese Untersuchung Bischoffs aufmerksam geworden. Ihre rechtzeitige Kenntnis würde mir den Einblick in die Vorgänge, die bei der zu klärenden Reaktion stattfinden, wesentlich erleichtert haben.

Anknüpfend an die oben erwähnte Mitteilung von Le Sueur [1]) habe ich zunächst Diäthylanilin auf α-Brompalmitinsäureester und α-Bromstearinsäureester einwirken lassen. Ich habe mich ferner davon überzeugt, dass die Beobachtungen H. Schmid's über die Reaktion zwischen α-Brommontansäureester und Diäthylanilin im grossen und ganzen zutreffen. In allen drei Fällen wird durch das Erhitzen mit Diäthylanilin der α-Bromfettsäureester in einen bromfreien, gesättigten Ester verwandelt. Indes ist H. Schmid im Irrtum mit der Annahme, das Brom trete als Bromwasserstoff [2]) aus. Er hat sich offenbar mit der Feststellung begnügt, dass das Reaktionsprodukt kein Brom mehr enthält, und unterlassen, sich über den Verbleib des Broms zu orientieren. Tatsächlich ent-

[1]) Le Sueur, Soc. 85, 1708 (1904).
[2]) Schmid, Dissertation S. 20.

weicht das Brom nämlich während der Reaktion in Form von Bromäthyl.

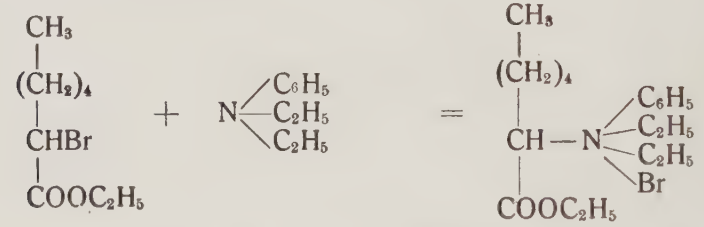
Ueber die Natur des bromfreien Reaktionsproduktes Untersuchungen anzustellen, war H. Schmid nicht mehr in der Lage. Mir war an den erhaltenen Estern und den daraus gewonnenen Säuren von Anfang an auffällig, dass ihre Schmelzpunkte mit denen der entsprechenden Fettsäureester und Fettsäuren — also den ursprünglichen Ausgangsmaterialien — ganz merkwürdig übereinstimmten. Die analytische Untersuchung und der direkte Vergleich konnten es schliesslich kaum mehr zweifelhaft lassen, dass bei der Einwirkung des Diäthylanilin auf den genannten Bromfettsäureester das Brom durch ein Wasserstoffatom ersetzt worden war:

$$C_{16}H_{32} \cdot CHBr \cdot COO \cdot C_2H_5 \xrightarrow{\text{Diäthylanilin}} C_{16}H_{32} \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

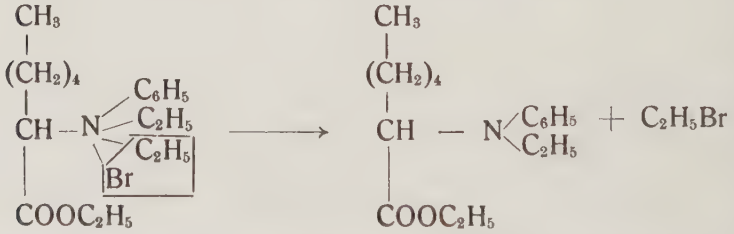
Um ganz sicher zu gehen und weitere Anhaltspunkte über die allgemeine Anwendbarkeit der Reaktion zu erhalten, wurde nun auch Bromheptylsäureester mit Diäthylanilin behandelt. Das Ergebnis entsprach den Erwartungen. Auch hier trat die Bildung von Bromäthyl und eines gesättigten bromfreien Esters ein, der mit Sicherheit als Oenanthsäureester erkannt werden konnte; denn die daraus durch Verseifung erhaltene Säure lieferte ein aus heissem Wasser kristallisierendes, bei 95° schmelzendes Säureamid, das sich durch Mischprobe als Oenanthsäureamid zweifelsfrei identifizieren liess.

Die Ausbeuten bleiben sich in allen Fällen ziemlich gleich. Das Bromäthyl wird in nahezu theoretischer Menge erhalten, von dem Fettsäureester dagegen ergeben sich nur knapp 50 % der Theorie.

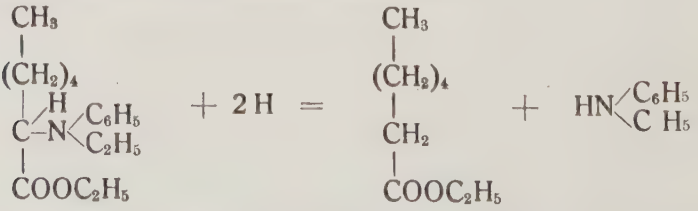
Nachdem nun die Bildung von Fettsäureester aus Bromfettsäureester nicht mehr anzuzweifeln war, musste auf die Frage eingegangen werden, wie denn diese Umwandlung zustande kommt. Die zu Beginn der Reaktion stattfindenden Vorgänge werden nach dem bisher Mitgeteilten ohne weiteres klar sein. Zunächst lagert sich das Diäthylanilin an den Bromfettsäureester unter Bildung einer quartären Ammoniumverbindung an,



die sich bei der hohen Reaktionstemperatur in Bromäthyl und den Ester einer tertiären Amidosäure spaltet:



Dieser unterliegt dann offenbar einem reduktiven Zerfall in Fettsäureester und Monoäthylanilin (?):



Es ist aber gar nicht recht ersichtlich, woher der dazu nötige Wasserstoff kommen sollte. Trotz eifrigen, immer wieder-

holten Suchens ist es mir nicht gelungen, die Bildung von Monoäthylanilin nachzuweisen oder das Oxydationsprodukt aufzufinden, das bei dem Reaktionsvorgang notwendigerweise entstanden sein muss. Freilich ist in allen Fällen das Auftreten von basischen, schwerflüchtigen Stoffen beobachtet worden. Doch konnte kein einheitlicher Körper aus diesen Anteilen des Reaktionsproduktes isoliert werden.

Deshalb bin ich schliesslich dazu übergegangen, das Diäthylanilin durch die Dimethylverbindung zu ersetzen, in der Hoffnung, auf diese Weise zu besser kristallisierenden Körpern zu gelangen und so weiteres Material für die Beurteilung des Reaktionsverlaufes zu bekommen. Die Umsetzung von Bromhepthylsäureester mit Dimethylanilin unterschied sich von der Reaktion mit Diäthylanilin schon rein äusserlich dadurch, dass sich im Kühlrohr eine kleine Menge Sublimat ansammelte, das sich als das von Bischoff [1]) beschriebene Brommethylat des Dimethylanilins erwies. Im übrigen wurde auch hier das Entweichen von Bromalkyl festgestellt, dessen Menge mindestens 75 % der Theorie betrug. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhielt ich wiederum knapp 50 % der Theorie Heptylsäureester. Der in stark verdünnter Salzsäure unlösliche Anteil des Reaktionsproduktes lieferte beim Destillieren im Vakuum zwei Fraktionen, die sich durch ihre weit auseinanderliegenden Siedetemperaturen deutlich unterschieden. Der niedrig siedende Anteil erwies sich als Heptylsäureester. Die bei höherer Temperatur übergehende Fraktion war stickstoffhaltig und besass schwach basische Eigenschaften. Sie löste sich in viel 20 %iger Salzsäure beim Erwärmen allmählich auf und vereinigte sich mit Ferrocyanwasserstoffsäure zu einem unlöslichen Ferrocyanat. Bei der Elementaranalyse wurden Werte erhalten, die auf die Formel des α-(Phenylmethylamido)-heptylsäureesters $C_{16}H_{25}O_2N$ hinweisen. Dieselbe Substanz ergab

[1]) Ber. 31, 3015 u. folg. (1898).

sich, wenn auch nur in geringer Ausbeute, bei längerem Erwärmen von Bromheptylsäureester mit Monomethylanilin auf 100°. Es ist also hier geglückt, eines der von mir angenommenen Reaktionszwischenglieder zu fassen.

Der Hauptbestandteil der stärker basischen Reaktionsprodukte erwies sich als unverbrauchtes Dimethylanilin, das bei der Destillation im Vakuum scheinbar einheitlich überging. Es verblieb dabei aber im Destillationskolben ein erheblich höher siedender Rückstand, der keine bestimmte Siedetemperatur aufwies, sondern bei allmählich immer weiter steigendem Thermometer zwischen 210 und 340° überdestillierte. Aus den zuerst übergehenden Portionen schied sich eine in Blättchen kristallisierende Substanz ab, die als p,p-Tetramethyldiamidodiphenylmethan erkannt werden konnte. Das davon abgesaugte Oel, sowie die dicklichen, höher siedenden Fraktionen, liessen sich bis jetzt trotz aller Bemühungen nicht zur Kristallisation bringen oder sonst einheitlich gestalten.

Während es bei allen Versuchen mit Diäthylanilin nicht gelungen war, unter den Reaktionsprodukten Monoäthylanilin aufzufinden, ist mir endlich hier, bei der Reaktion zwischen Bromheptylsäureester und Dimethylanilin, der Nachweis von Monomethylanilin geglückt. Allerdings konnten — mit Hilfe von p-Toluolsulfochlorid — nur recht geringe Mengen davon isoliert werden, so dass ich die Vermutung hege, das primär entstandene Monomethylanilin sei der Hauptsache nach bei einer unbekannten sekundären Reaktion wieder verbraucht worden. Ich möchte dazu noch bemerken, dass ich nur die reinsten Marken von Dimethyl- und Diäthylanilin verwendet habe, nachdem erst einmal der Verdacht aufgekommen war, es könne bei meiner Reaktion Monomethyl- bezw. Aethylanilin entstehen. Ihr Freisein von sekundärer Base wurde durch Behandlung mit p-Toluolsulfochlorid ausdrücklich festgestellt.

Es ist recht schwierig, sich auf Grund des vorliegenden

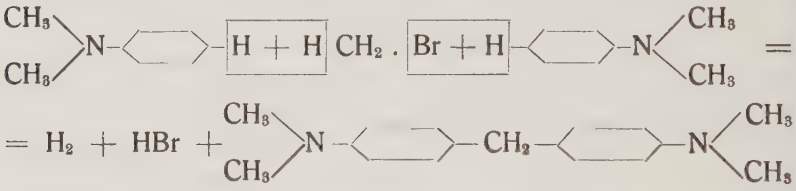
experimentellen Materials ein Bild des Reaktionsvorganges zu machen, und es scheint mir keineswegs ausgeschlossen, dass weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand die Ansicht, die ich mir darüber zurechtgelegt habe, als irrig erweisen werden. Ueber den Verlauf der ersten Reaktionsphase allerdings, bis zur Bildung des α-(Phenylalkylamido)-fettsäureesters (S. 31), kann wohl ein Zweifel nicht bestehen. Auch das hat, glaube ich, noch grosse Wahrscheinlichkeit für sich, dass dieser substituierte Amidosäureester der reduktiven Spaltung in Fettsäureester und Monoalkylanilin unterliegt. Wie aber diese Spaltung zustande kommt, und ob die beobachtete Bildung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan damit in direktem Zusammenhang steht, darüber lassen sich bei dem bis jetzt vorliegenden Tatsachenmaterial nur Vermutungen aufstellen. Denn diese Substanz bildet sich aus Dimethylanilin mit grosser Vorliebe, so bei Einwirkung von Chloressigsäuremethylester in Gegenwart von Chlorzink [1]), beim Erhitzen mit Naphtalinsulfochlorid [2]), mit Phosphorpentachlorid,[3]) mit Eisessig und Essigsäureanhydrid.[4]) Sie entsteht ferner aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff[5]) aus Perchloräthan oder Tetrachloräthylen [6]) und Dimethylanilin. Bei all diesen Bildungsweisen handelt es sich um ungeklärte, nicht einfach zu formulierende Reaktionen. Ich halte es daher nicht für unbedingt ausgeschlossen, dass die Entstehung dieses Körpers bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf Bromheptylsäureester nebensächlicher Natur ist. Andererseits darf aber doch nicht ausser Acht gelassen werden, dass das Tetramethyldiamidodiphenylmethan auf alle Fälle das Ergebnis eines Oxydationsvorganges ist, bei dem Wasserstoffatome frei werden, die dann die oben erwähnte

---

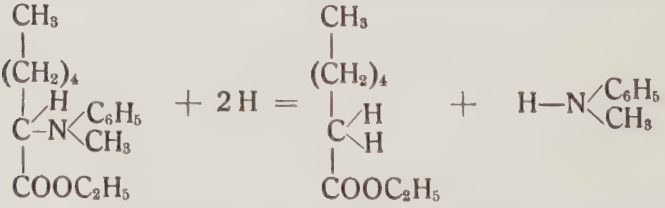
[1]) J. Censi, Centralblatt 1900 I, 594.
[2]) Michler und Salathé, Ber. 12, 1789 (1879).
[3]) Michler und Walder, Ber. 14, 2175 (1881).
[4]) Reverdin und La Harpe, Ber. 22, 1006 (1889).
[5]) Hannart, Ber. 12, 680 (1879).
[6]) Heumann und Wiernik, Ber. 20, 2426 (1887).

Spaltung des Amidosäureesters in Fettsäureester und sekundäres Amin bewirken könnten. Ich möchte dabei darauf hinweisen, dass auch bei einem anderen Entalkylierungsvorgang das Auftreten von Tetramethyldiamidodiphenylmethan beobachtet worden ist: Bei der Zersetzung des Dimethylanilinoxyds [1]) durch Erhitzen entsteht es neben Monomethylanilin, Anilin und anderen Substanzen.

Unter dieser Annahme würde sich die Formulierung des Vorganges verhältnismässig einfach gestalten. Die Entstehung eines Mols Tetramethyldiamidodiphenylmethan aus einem Mol Brommethyl und zwei Molen Dimethylanilin



würde gerade soviel Wasserstoff liefern, als zur Spaltung eines Mols (Methylphenylamido)-heptylsäureester in ein Mol Heptylsäureester und ein Mol Monomethylanilin nötig ist:



Dass sich im Gegensatz zu dieser Erklärung, Bromwasserstoff höchstens in Spuren nachweisen lässt und das ausgetretene Brom vielfach so gut wie quantitativ in Form von Bromalkyl erhalten wurde, liesse sich noch erklären. Der Bromwasserstoff lagert sich eben an Dimethylanilin unter Bildung des bromwasserstoffsauren Salzes an und dieses spaltet sich dann im Sinne der Gleichung:

[1]) Bamberger und Leyden, Ber. 34, 12 (1901).

Dagegen vermag ich den Einwand nicht zu entkräften, dass die geringen Ausbeuten an Tetramethyldiamidodiphenylmethan und Monomethylanilin mit meiner Erklärung im Widerspruch stehen. Es erscheint mir, wie schon angedeutet wurde, nicht unmöglich, dass gerade diese beiden Stoffe sekundär wieder untereinander oder mit Dimethylanilin reagieren. Tatsächlich konnte ja auch ein Teil der bei der Reaktion entstehenden Produkte nicht identifiziert werden. Jedenfalls erfolgt die Reaktion nicht einheitlich nach dem von mir gegebenen Schema.

Für die Beschaffung der zu dieser Untersuchung nötigen Palmitin-, Stearin- und Heptylsäure sind mir Mittel aus der Siegle-Stiftung bewilligt worden. Ich möchte auch an dieser Stelle meinen Dank dafür aussprechen.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Diäthylanilin auf Brompalmitin-, Bromstearin- und Brommontansäureester.

a) Brompalmitinsäureester.

Die Darstellung von Brompalmitinsäureester erfolgte nach der Vorschrift von Hell und Jordannoff.[1]) Ich habe aber nicht, wie dort angegeben, die Brompalmitinsäure erst isoliert und dann verestert, sondern das Reaktionsgemisch von gereinigter Palmitinsäure, rotem Phosphor und Brom wurde nach vollendeter Einwirkung direkt mit Aethylalkohol versetzt. Das Verfahren hat hier, wie bei der Darstellung des α-Brommontansäureesters, gute Resultate ergeben, während es bei der Gewinnung von Bromstearinsäureester nach meinen Erfahrungen entschieden vorteilhafter ist, erst die Bromstearinsäure herzustellen und vor der Veresterung zu reinigen.

Die Behandlung des Brompalmitinsäureesters mit Diäthylanilin hatte zunächst nur den Zweck, festzustellen, ob die Reaktion in derselben Weise verläuft, wie dies nach dem Befund von H. Schmid bei der Brommontansäure der Fall ist. 27 g Ester wurden mit 135 g frisch destilliertem Diäthylanilin 10 Stunden lang am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Das Gemisch färbte sich dabei tief dunkelbraun. Nach der Entfernung des Diäthylanilins durch Wasserdampf blieb im Destillationskolben ein dickes, rotbraunes Oel zurück, das

[1]) Hell und Jordannoff, Ber. 24, 938 (1891).

mit Aether gesammelt wurde. Die ätherische Lösung wusch ich, um etwa noch vorhandene Reste von Diäthylanilin zu entfernen, mit verdünnter Salzsäure, dann mit Sodalösung und Wasser und trocknete sie mit Chlorcalcium. Das nach dem Vertreiben des Aethers verbleibende dunkle Oel wurde im Vakuum fraktioniert destilliert. Es ging, abgesehen von einer kleinen Menge Vorlauf, unter einem Druck von 16 mm zwischen 198 und 205 ° über. Sämtliche Fraktionen erstarrten über Nacht in der Kälte mehr oder weniger kristallinisch. Die Schmelzpunkte, der auf Ton abgepressten Kristalle lagen in der Nähe von 24 °. Die Substanz war leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Petroläther, etwas weniger in Methylalkohol, den ich zum Umkristallisieren benützte. Ich erhielt dabei den Stoff in weissen, glänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt auch durch wiederholtes Umlösen nicht über 24 ° erhöht werden konnte. (Palmitinsäureaethyhlester Schmp. 24,2 °).[1]) Der Körper erwies sich bromfrei und gab keine der typischen Reaktionen auf Doppelbindung. Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali liess er sich in das Kalisalz einer Säure überführen, die aus 70—75%igem Alkohol in glänzenden Schüppchen kristallisierte und bei 62 ° schmolz (Palmitinsäure Sm. 62 °). [2])

Titration:

0,4963 g Subst., verbr. 19,01 ccm $^1/_{10}$ n. alkoh. KOH

Ber. für $C_{16}H_{32}O_2$	Gef.
Sz. 218,9	Sz. 214,9
M = 256,3	M = 261,9

Der Versuch hatte also gezeigt, dass Diäthylanilin auf Brompalmitinsäureester allem Anschein nach in derselben Weise einwirkt wie auf Brommontansäureester. Ausserdem war dabei noch festgestellt worden, dass bei der Umwandlung

[1]) Heintz J. 1853. 447.
[2]) Krafft, Ber. 21, 2265 (1888).

des Bromfettsäureesters in das bromfreie Reaktionsprodukt das Brom jedenfalls nicht in Form von Bromwasserstoff austritt.

Ich ging nun dazu über, das Verhalten des Bromstearinsäureesters gegenüber Diäthylanilin zu prüfen. Der Versuch sollte zugleich Aufklärung über den Verbleib des Brom bringen.

b) Bromstearinsäureester.

Bromstearinsäureester vom Sm. 35—36 ° wurde mit dem fünffachen Gewicht reinen, wasserfreien, destillierten Diäthylanilins 12 Stunden am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Um eventuell bei der Reaktion entstehende, leicht flüchtige Substanzen abfangen zu können, habe ich den Luftkühler durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr gasdicht mit einer U-Röhre verbunden, die mit Glasperlen gefüllt war und sich in einer guten Kältemischung befand. Tatsächlich sammelte sich hier während des Erhitzens eine beträchtliche Menge einer leicht beweglichen Flüssigkeit an, deren Siedepunkt zwischen 38 und 39 ° lag. Ich werde weiter unten berichten, auf welche Weise dieser Stoff als Bromäthyl identifiziert wurde.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte in derselben Art, wie bei dem Versuch mit Brompalmitinsäureester. Bei der fraktionierten Destillation des von basischen Substanzen befreiten Reaktionsproduktes im luftleeren Raum wurden, ausser einem Vorlauf, innerhalb des Temperaturintervalls 210—250 ° vier Fraktionen aufgefangen, die bei einigem Stehen sämtlich Kristallisationen lieferten, und zwar umso reichlicher, je höher der Siedepunkt der betreffenden Fraktion lag. Die auf Ton abgepressten Kristalle aus Fraktion 1 schmolzen bei 29—29,5 °, aus Fraktion 2 bei 29—30 °, aus Fraktion 3 bei 30—31 ° und aus Fraktion 4 bei 32 °. Nachdem so ersichtlich geworden war, dass überall ein

und derselbe Stoff vorlag, wurden die einzelnen Portionen miteinander vereinigt und gemeinsam aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt auf 33—34 ° erhöhte. (Stearinsäureäthylester Sm 33,7 °).[1]) Der Stoff erwies sich ebenfalls als bromfrei und gesättigt und ergab bei der Behandlung mit alkoholischem Kali eine in glänzenden, weissen Blättchen kristallisierende Säure vom Schmelzpunkt 69 ° (Stearinsäure, Sm 69,2 °). [2])

Ehe ich zur Beschreibung meines dritten Versuches übergehe, möchte ich noch auf eine Beobachtung hinweisen, die zuerst hier gemacht worden ist. Ich habe bereits erwähnt, dass die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes vor der weiteren Verarbeitung mit verdünnter Salzsäure gewaschen wurde; dadurch wurden basische Substanzen ausgezogen, die sich indes nur zum Teil als mit Wasserdämpfen flüchtig erwiesen haben. Es handelt sich dabei also nicht lediglich um Ausgangsmaterial, sondern um Produkte, die sich erst bei der Umsetzung des Bromfettsäureesters mit dem Diäthylanilin gebildet haben. Es gelang aber weder hier noch in irgend einem anderen Falle, in dem Diäthylanilin zur Anwendung gekommen war, aus diesem basischen Anteil einen einheitlichen Stoff zu isolieren. Bei dem Versuch, fraktioniert zu destillieren, ging zwischen 240 und 280° ein hellgelbes öliges, uneinheitliches Destillat über. Bei Steigerung der Temperatur auf 280—310 ° folgte eine rotbraune, sehr dickflüssige Masse, wobei deutlich Zusetzungserscheinungen beobachtet werden konnten. Auch habe ich entschieden den Eindruck gewonnen, dass die Destillate sich nicht mehr so leicht und vollständig in verdünnter Mineralsäure lösten, wie das Rohprodukt, was ebenfalls darauf hinweist, dass bei der Destillation mit dem Stoff, teilweise wenigstens, Veränderungen vor sich gegangen sind. Die mineralsauren Lösungen lieferten mit Pikrinsäure, Ferrocyankali und an-

---

[1]) Heintz, Ann. 84, 302 (1852). — Pebal 32, 9°, Ann. 91, 154 (1854).
[2]) Heintz, Ann. 92, 295 (1854).

deren sogenannten Alkaloidreagentien und einigen Metallsalzen teils feste, teils ölige, jedenfalls aber stets amorphe Fällungen.

Versuch die Reaktion zwischen Bromstearinsäureester und Diäthylanilin mit molekularen Mengen in Gegenwart eines Lösungsmittels bei niedrigerer Reaktion durchzuführen.

Bromstearinsäureester und Diäthylanilin wurden im Verhältnis ihrer Molekulargewichte in Xylol (100 g Xylol auf 10 g Ester) gelöst und mehrere Stunden auf die Siedetemperatur des Xylols erhitzt. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erwies sich dessen neutraler Anteil als noch sehr stark bromhaltig. Ich schliesse aus dem Misslingen des Versuches, dass höhere Temperatur und ein Ueberschuss von Diäthylanilin für das Zustandekommen der vorbeschriebenen Reaktion nötig ist.

c) Brommontansäureester.

Ich habe nun den von H. Schmid beschriebenen Versuch [1]), Brommontansäureester mit Hilfe von Diäthylanilin zu entbromen, wiederholt. 25 g Ester wurden mit 125 g im Vakuum frisch destilliertem Diäthylanilin unter Anwendung der beim Bromstearinsäureester beschriebenen Apparatur 10 Stunden lang erhitzt. Es konnte auch hier die Abspaltung einer reichlichen Menge Bromäthyl konstatiert werden. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte entsprechend den Angaben H. Schmid's. Der im Vakuum destillierte, aus Alkohol umkristallisierte, bromfreie Ester stellte weisse, glänzende Schüppchen dar, die, wie im ersten Teil der Arbeit (S. 14) schon erwähnt wurde, bei 67 ° (nicht bei 71—72 °) schmolzen. Die durch Verseifung daraus gewonnene Säure wies den Schmelzpunkt 84,5 °, den Erst. 83,5 ° auf. Ueber das Ergebnis der Titration s. S. 15.

---

[1]) Schmid, Dissertation S. 48.

Auch hier wurde das Auftreten von basischen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Substanzen offenbar hochmolekularen Charakters beobachtet, die sich nicht kristallisieren und nicht einheitlich gestalten liessen.

Einwirkung von Diäthyl- und Dimethylanilin auf Bromheptylsäureester.

a) Diäthylanilin.

Der α-Bromheptylsäureester[1]) wurde wie der Brompalmitinsäureester hergestellt und ging unter einem Druck von 17 mm bei 121—123° als fruchtartig riechende Flüssigkeit über. Um sicher zu sein, dass das Präparat nicht etwa durch Heptylsäureester verunreinigt war, habe ich das Material, bei einem der Versuche, vor der Behandlung mit Dimethylanilin, analysiert.

Analyse:

0,1969 g Subst. erg. 0,1571 g AgBr

Ber. für	Gef.
$C_9 H_{17} O_2 Br$	
33,7 % Br	33,9 % Br

50 g Bromheptylsäureester wurden in dem bereits beschriebenen Apparat mit 100 g frisch destilliertem Diäthylanilin 7 Stunden lang zum Sieden erhitzt. In der Vorlage sammelten sich dabei 22 g Bromäthyl an, entsprechend 16,15 g Brom (die verwendete Menge Bromheptylsäureester enthielt 16,87 g Brom). Nach vollendeter Reaktion wurde wie immer zur Entfernung des Diäthylanilins das Reaktionsgemisch in Gegenwart von Alkali mit Wasserdampf behandelt. Es hat sich diese Trennung hier aber als unzweckmässig erwiesen, weil auch der entstandene Heptylsäure-

[1]) Zuerst beschrieben von Hell und Schüle, B. 18, 625 (1885).

ester mit Wasserdämpfen flüchtig ist und infolgedessen zum Teil mit dem Diäthylanilin übergeht. Das Destillat wurde dann ebenso wie der Destillationsrückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die vereinigten, in verdünnter Salzsäure nicht löslichen Anteile ergaben bei der Destillation im Vakuum 13 g Heptylsäureester, d. s. 38,9 % der Theorie. Die Ausbeute war also ungewöhnlich niedrig. (Vgl. theoretischer Teil S. 29.) Der Siedepunkt des Esters lag unter gewöhnlichem Druck bei 187—188° [1]).

Die basischen Reaktionsprodukte bestanden wiederum aus einem mit Wasserdämpfen flüchtigen und einem nichtflüchtigen Teil. Wie früher, so habe ich mich auch diesmal vergeblich bemüht, aus dem ersteren das erwartete Monoäthylanilin mit Hilfe von p-Toluolsulfochlorid zu isolieren. Ebenso hatte die Bearbeitung des schwer flüchtigen Anteiles nicht den gewünschten Erfolg. Im Wasserstrahlpumpenvakuum destilliert, ging er uneinheitlich zwischen 160 und 260° über. Die Versuche, kristallisierte Produkte zu erhalten, scheiterten. Möglicherweise enthielt die am niedrigsten, zwischen 160 und 180° siedende Fraktion einen stickstoffhaltigen Ester; denn einerseits gab ihre salzsaure Lösung mit Merkurichlorid, Zinnchlorid, Pikrinsäure ölige Niederschläge, andererseits wurde sie beim Kochen mit 25 %iger alkoholischer Kalilauge zum grossen Teil wasserlöslich.

Identifizierung des Heptylsäureesters.

Der erhaltene Ester vom Siedepunkt 187—188° wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler verseift. Die beim Zerlegen des entstandenen Kalisalzes sich ergebende Säure destillierte unter einem Druck von 12 mm bei 76—80°. Um sie mit Sicherheit als Oenanthsäure zu bestimmen, habe ich 8 g davon mit 4 g Phosphortrichlorid auf

[1]) Lieben und Janecek 189,3° corr., Ann. 187, 143 (1877); Gartenmeister 187,1° Ann. 233, 282 (1886).

dem Wasserbad erwärmt, das gebildete Säurechlorid von der phosphorigen Säure abgegossen und ohne weitere Reinigung in 40 g 33 %iges, durch eine Kältemischung gut gekühltes Ammoniak eingerührt. Die Oeltröpfchen verwandelten sich dabei rasch in weisse, glänzende Blättchen, die nach dem Umkristallisieren aus 25 %igem Alkohol bei 95° schmolzen. Diesen Schmelzpunkt wies auch das auf dieselbe Weise aus käuflicher Heptylsäure hergestellte Säureamid [1]) auf, desgleichen eine Mischung der beiden Präparate.

Identifizierung des erhaltenen Bromäthyls.

7,7 g Anilin wurden mit 10 g der leicht flüchtigen Flüssigkeit, die sich während des Erhitzens von Diäthylanilin und Bromheptylsäureester in dem vorgelegten U-Rohr angesammelt hatte, einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Masse nahezu erstarrt war. Sie liess sich dann fast vollständig mit Wasser in Lösung bringen. (Eine Probe davon gab auf Zusatz von Silbernitrat eine starke Fällung von Bromsilber.) Die erhaltene wässerige Lösung wurde mit Alkali übersättigt und mit der theoretischen Menge (15,7 g) p-Toluolsulfochlorid unter kräftigem Umschütteln gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten verdünnte ich mit Wasser, ätherte aus, wusch den ätherischen Auszug zur Entfernung von etwa entstandenem Diäthylanilin gut mit verdünnter Salzsäure und verjagte dann das Lösungsmittel. Der Rückstand kristallisierte aus Petroläther in Nadeln, die den Schmelzpunkt des Aethylphenylamids der p-Toluolsulfosäure 86° [2]) aufwiesen. Durch den Nachweis der Entstehung von Aethylanilin neben Bromwasserstoff war somit einwandfrei nachgewiesen, dass der bei der Umsetzung zwischen Diäthylanilin und α-Brom-n-fettsäureester entweichende, leicht flüchtige Körper Bromäthyl ist.

---

[1]) Malerba, Ann, 91, 103 (1854).

[2]) Centralblatt 1905, I, 416 (Sm. 87°).

b) Dimethylanilin.

100 g Bromheptylsäureester wurden mit dem zweieinhalbfachen Gewicht Dimethylanilin 7 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Die Mischung dunkelte dabei etwas und färbte sich, als der Kolben nach vollendeter Reaktion geöffnet und sein Inhalt mit Luft in Berührung gebracht wurde, intensiv blau-violett (Bildung von Spuren eines Triphenylmethanfarbstoffes?). Nach den beim vorhergehenden Versuch gemachten Erfahrungen sah ich diesmal bei der Aufarbeitung von einer Wasserdampfdestillation ganz ab und behandelte das Reaktionsgemisch sogleich mit verdünnter Salzsäure. Das darin Unlösliche nahm ich in Aether auf, trocknete die ätherische Lösung mit Natriumsulfat, destillierte den Aether ab und fraktionierte den Rückstand im Vakuum. Es wurden zwei Fraktionen erhalten. Unter einem Druck von 17 mm gingen zunächst bei 76—80 ° 30,5 g Heptylsäureester (45,7 % der Theorie) über. Dann stieg das Thermometer ziemlich rasch auf 185 °; bei dieser Temperatur destillierte ein schwach gelb gefärbtes, stickstoffhaltiges Oel, dessen Menge 26 g betrug. Es löste sich in viel 20 %iger Salzsäure bei einigem Erhitzen klar auf und liess sich aus der erhaltenen Lösung durch Ferrocyankalium, in Form seines Ferrocyanids, wieder abscheiden. Der weisse, gut filtrierbare Niederschlag wurde sogleich nach der Fällung abgesaugt, in Wasser suspendiert und durch Zugabe von Ammoniak zerlegt. Der so gereinigte Stoff ging bei der nochmaligen Destillation im Vakuum unter einem Druck von 17 mm einheitlich bei 185—186 ° als farbloses, dickflüssiges Oel über, liess sich aber nicht zum Kristallisieren bringen. Die Analyse ergab folgende Resultate:

Analyse:

0,1878 g Subst. erg. 0,5063 g CO_2 u. 0,1661 g H_2O

Ber. für: $C_{16}H_{25}NO_2$		Gef.	
73,52 % C,	9,58 % H	73,49 % C	9,88 % H

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

0,2309 g Subst. erg. 11,4 ccm N bei 736,5 mm und 21 °

Ber. für:	Gef.
$C_{16} H_{25} NO_2$	
5,32 % N	5,45 % N

Demnach stellt die Verbindung eines der von mir angenommenen Reaktionszwischenprodukte, den α-(Methylphenylamido)-önanthsäureester vor. Um diese Deutung bestätigt zu erhalten, habe ich versucht, die Verbindung aus Bromheptylsäureester und Monomethylanilin zu synthetisieren. Die beiden Reaktionskomponenten wurden im molekularen Verhältnis zusammengebracht und in einem siedenden Wasserbad 7 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich in dem Reaktionsgemisch Drusen von derben Kristallnadeln abgeschieden, die wohl bromwasserstoffsaures Monomethylanilin gewesen sein dürften. Ohne auf sie Rücksicht zu nehmen, habe ich das Reaktionsgemisch mit Wasser und Aether behandelt. In der wässerigen Schicht konnte die Anwesenheit von Bromwasserstoff nachgewiesen werden. Aus der ätherischen Lösung wurde das unveränderte Monomethylanilin durch Waschen mit verdünnter Salzsäure entfernt; den Rückstand der ätherischen Lösung unterwarf ich hierauf der Destillation im Vakuum. Die Hauptsache bestand aus unverändertem Bromheptylsäureester. Gegen Ende der Destillation stieg aber das Thermometer auf 185 ° und es ging ein gelbliches Oel über, das ganz dieselben Eigenschaften und dasselbe Verhalten gegen 20%ige Salzsäure und Ferrocyanwasserstoffsäure aufwies, wie die zuvor beschriebene, aus Bromheptylsäureester und Dimethylanilin erhaltene Verbindung. In qualitativer Beziehung hat also der Versuch das gewünschte Resultat ergeben, jedoch wurden aus 15 g Bromheptylsäureester nur 2 g des Amidosäureesters erhalten. Die Ausbeute würde sich aber wohl durch Anwendung eines Ueberschusses von Dimethylanilin (mindestens 2 Mol), sowie durch Steigerung der Reaktionstemperatur verbessern lassen.

Nachweis des Brommethyls.

Statt des bei früheren Versuchen zur Kondensation des Bromalkyls verwendeten U-Rohres war hier ein Gefäss mit einer gut gekühlten ätherischen Lösung von Dimethylanilin vorgelegt worden. Es nahm im Laufe der Operation um 31 g an Gewicht zu, was einer Aufnahme von 75 % der theorethisch berechneten Menge Brommethyl entspricht. Nach einigem Stehen stellte sich in der Vorlage eine sehr reichliche Kristallisation von Trimethylphenylammoniumbromid ein, das beim Umlösen aus wenig Alkohol in prächtigen Kristallen erhalten wurde und sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, bei 203° [1]) zersetzte.

Bei einem weiteren Versuch wurde das bei der Reaktion entweichende Gas wie früher durch Einleiten in eine stark gekühlte Vorlage kondensiert. Ich habe mich dann an einer Probe des Kondensats überzeugt, dass der Siedepunkt des Stoffes unter Zimmertemperatur liegt (Brommethyl soll bei + 4° sieden [2]), und überdies das Brommethyl dadurch identifiziert, dass ich damit Anilin zu Monomethylanilin methyliert habe. Die Ausführung der Alkylierung erfolgte in analoger Weise wie bei dem Nachweis des Bromäthyls (S. 43) und die Trennung der sekundären Base vom Anilin und seinem Dimethylderivat wiederum mit Hilfe von p-Toluolsulfochlorid. Das erhaltene Sulfamid schmolz bei 94—95° [3]). Zum Vergleich wurde auch eine Probe Kahlbaum'sches Monomethylanilin mit p-Toluolsulfochlorid und Alkali behandelt; dabei ergab sich dieselbe Verbindung.

Untersuchung der basischen Stoffe.

Die zu Anfang der Aufarbeitung durch verdünnte Salzsäure vom Heptylsäureester und α-(Methylphenylamido)-heptylsäureester abgetrennten Basen wurden aus der salz-

---

[1]) Taraschtschansky, Ber. 31, 3017 (1898).
[2]) Pierre, Ann, 56, 146 (1846).
[3]) Otto, J. pr. (2) 47, 371 (1893).

sauren Lösung durch Alkali wieder freigemacht, in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers im Vakuum destilliert.

Die Hauptsache ging unter einem Druck von 17 mm bei 95° über. Schliesslich aber blieb ein nicht unbedeutender, schwerflüchtiger Rest zurück, der uneinheitlich zwischen 200 und 340° anfangs hellgelb, später dunkler gefärbt destillierte. In den Anteilen, die zwischen 220 und 280° übergegangen waren, stellte sich nach mehrtägigem Stehen eine Kristallisation ein, die von dem anhaftenden Oel durch Absaugen und Abpressen befreit und aus Alkohol umgelöst wurde. Die Kristalle bestanden aus glänzenden, farblosen Blättern, die bei 90° schmolzen. Die auffallende Aehnlichkeit in Kristallform und Schmelzpunkt mit Tetramethyldiamidodiphenylmethan[1]) veranlasste mich, mit diesem Stoff eine Mischprobe anzustellen. Sie ergab keine Schmelzpunktsdepression; auch alle mit der Substanz vorgenommenen Reaktionen bestätigten das Vorliegen von Tetramethyldiamidodiphenylmethan (Ausbeute 2,2 g). Die ölig bleibenden Anteile dunkelten an der Luft erheblich nach; in dünner Schicht der Laboratoriumluft ausgesetzt nahmen sie eine dunkelblau-violette Färbung an. Ebenso wurde ihre schwach salzsaure Lösung auf Zusatz von Bleisuperoxyd tintenähnlich blau, was wohl für die Anwesenheit von (Triphenylmethan?-Farbstoffleukobasen spricht.

An dem bei 95° übergegangenen Oel, das zur Hauptsache natürlich aus unverändertem Dimethylanilin bestand, glückte es mir zum erstenmal mit Sicherheit eine Beimengung von sekundärer Base (Monomethylanilin) nachzuweisen. Das gesamte Destillat wurde bei gelinder Wärme in Gegenwart von Natronlauge mit p-Toluolsulfochlorid tüchtig geschüttelt, dann mit verdünnter Salzsäure übersättigt und ausgeäthert. In die wässerige,

---

[1]) Biehringer, J. pr. (2) 54, 240 (1896); Nathansohn, Müller, Ber. 22, 1882 (1889).

salzsaure Lösung ging das Dimethylanilin über, in der ätherischen Schicht dagegen musste sich, neben eventuell unverändertem Sulfochlorid, etwa entstandene sekundäre Base in Form ihres Sulfamids vorfinden. Tatsächlich lieferte die getrocknete ätherische Lösung beim Verdunsten einen kristallisierten Rückstand, der nach zweimaligem Umlösen aus hochsiedendem Ligroin (Entfärben mit Tierkohle) bei 94° schmolz. Die Substanz unterschied sich in nichts von dem Vergleichskörper aus Monomethylanilin und p-Toluolsulfochlorid und hielt auch einer Mischprobe stand. Seine Menge war aber recht gering und entsprach gar nicht der erhaltenen Menge Heptylsäureester, zu der sie theoretisch zum mindesten in molekularem Verhältnis stehen müsste.